

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-292822

(43)Date of publication of application : 21.10.1994

(51)Int.Cl.

B01F 1/00

B01F 3/04

C01B 13/10

C02F 1/78

(21)Application number : 04-082520

(71)Applicant : NAGAIHIRO JINZO

(22)Date of filing : 03.04.1992

(72)Inventor : NAGAIHIRO JINZO

HORI TOKIO

HIGUCHI TAKESHI

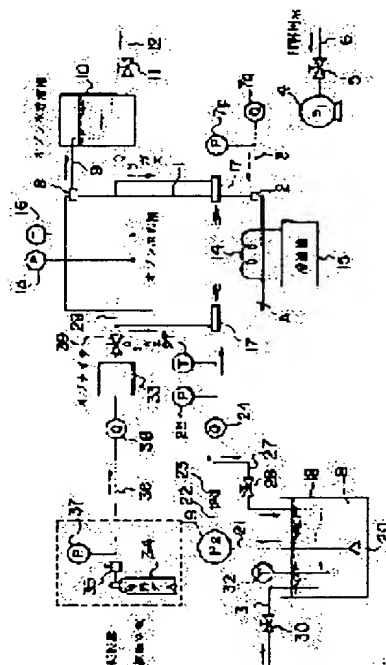
OOHAMA YASUNORI

## (54) PRODUCTION OF HIGH-CONCENTRATION OZONIZED WATER AND APPARATUS FOR PRODUCTION OF HIGH-CONCENTRATION OZONIZED WATER

(57)Abstract:

PURPOSE: To cost effectively produce ozonized water having a high concn., long half-life and high utilization value.

CONSTITUTION: Water B for injection is ejected into the water A for raw material in a reaction vessel 1 by using an ejector type gas nozzle 17 having a liquid nozzle and gas nozzle. Gaseous ozone is sucked by the negative pressure generated by the jet of the water B for injection and is ejected in the form of fine gas bubbles into the water A for raw material from the gas nozzle. The ozone is dissolved into the water A for raw material by the gas-liquid reaction between the fine air bubbles and the water A for raw material. At least either the temp. or pressure of the water A for raw material in the reaction vessel 1 is quantitatively controlled in this gas-liquid reaction process. The high-concn. ozonized water is produced under such control.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.06.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2751943

[Date of registration] 27.02.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-292822

(43) 公開日 平成6年(1994)10月21日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 F 1/00

A

3/04

F

C 0 1 B 13/10

Z 9152-4 G

C 0 2 F 1/78

9045-4 D

審査請求

有

請求項の数7

O L

(全28頁)

(21) 出願番号

特願平4-82520

(22) 出願日

平成4年(1992)4月3日

(71) 出願人 000214869

長廣 仁蔵

東京都中野区若宮2-54-24

(72) 発明者 長廣 仁蔵

東京都中野区若宮2-54-24

(72) 発明者 堀 登紀男

大阪市淀川区三国本町1丁目10番40号

(72) 発明者 樋口 健

埼玉県比企郡鳩山町石坂 東京電機大学理工学部内

(72) 発明者 大濱 靖程

埼玉県比企郡鳩山町石坂 東京電機大学理工学部内

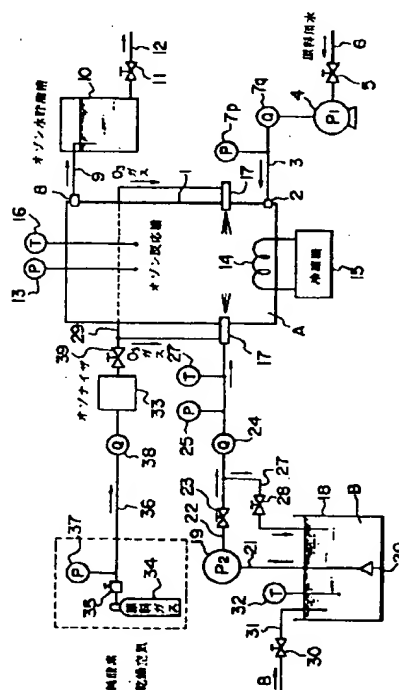
(74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高濃度オゾン水製造方法及び高濃度オゾン水製造装置

(57) 【要約】

【目的】 高濃度で、半減期が長い利用価値が高いオゾン水を経済性よく製造すること。

【構成】 液体ノズルとガスノズルとを有するエゼクタ式ガスノズル17を用い、液体ノズルより反応槽1内の原料用水A中に噴射用水Bを噴出し、噴射用水Bの噴流による負圧によりオゾンガスを吸引してオゾンガスを微細気泡状態にてガスノズルより原料用水A中に噴出させ、オゾンガスによる微細気泡と原料用水Aとの間の気液反応によりオゾン原料用水A中に溶解せしめ、この気液反応過程にて反応槽1内の原料用水Aの温度と圧力の少なくとも何れか一方を定量的に制御し、この制御のもとに高濃度オゾン水を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体ノズルとガスノズルとを有するエゼクタ式ガスノズルを用い、前記液体ノズルから高压オゾン反応槽内の原料用水中に噴射用水を噴出し、当該噴射用水の噴流による負圧によりオゾンガスを吸引してオゾンガスを微細気泡状態にて前記ガスノズルより原料用水中に噴出させ、当該オゾンガスによる微細気泡と原料用水との間の気液反応によりオゾン原料用水中に溶解せしめることにより高濃度オゾン水を製造する高濃度オゾン水製造方法。

【請求項2】 前記原料用水は、pH値が3～7の電解水、蒸留水、脱イオン水の何れかであることを特徴とする請求項1に記載の高濃度オゾン水製造方法。

【請求項3】 前記オゾンガスの原料ガスが純酸素であることを特徴とする請求項1または2に記載の高濃度オゾン水製造方法

【請求項4】 原料用水を貯容する密閉構造の高压オゾン反応槽と、前記オゾン反応槽に噴射用水を噴出し当該噴射用水の噴流による負圧によりオゾンガスを吸引してこれを前記オゾン反応槽の原料用水中に気泡として供給するエゼクタ式ガスノズルと、前記エゼクタ式ガスノズルに対して高压で噴射用水を供給する高压ポンプとを有していることを特徴とする高濃度オゾン水製造装置。

【請求項5】 前記反応槽には、原料用水の冷却を行う冷却装置が設けられていることを特徴とする請求項4に記載の高濃度オゾン水製造装置。

【請求項6】 エゼクタ式ガスノズルは噴射用水を噴射用水源より供給されるよう構成されていることを特徴とする請求項4に記載の高濃度オゾン水製造装置。

【請求項7】 エゼクタ式ガスノズルはオゾン反応槽の原料用水を噴射用水として循環式に供給されるよう構成されていることを特徴とする

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液相オゾンの利用のための半減期の長い高濃度のオゾン水の製造方法及び製造装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 オゾン ( $O_3$ ) は、化学的に不安定で、通常、空気中でも水中でも数秒～数十分で酸素 ( $O_2$ ) に戻る性質を有しており、特に菌やカビ、藻などの微生物あるいは悪臭を発する有機物に触れると、瞬間的に酸素に戻る。オゾンは、この酸素に戻る時に強い酸化力を持ち、その酸化力は天然元素中ではフッ素に次ぎ塩素の7倍もあり、酸化スピードは塩素の約3000倍といわれている。

【0003】 このような理由から、オゾンは、殺菌、脱臭、脱色などの目的に、上下水道や廃水処理などの水処理分野、超精密ドライ洗浄やクリーンルーム殺菌などの半導体分野、空気やフィルタの脱臭、殺菌など空調分野、塗装や接着前の酸化などの表面処理分野、ゴム・プラスチックや電気接点の劣化試験など酸化力を利用した材料試験分野、手術用器具の殺菌や医療排出物の殺菌、脱臭など医療分野など、大規模の産業に限らず、中小規模の産業や、家庭用などにて広範囲、多岐にわたって利用されている。

【0004】 このオゾンの利用形態には、オゾンガス、即ち気相オゾンを利用する場合と、水中にオゾンガスを溶け込ませた液相オゾンを利用する二つの場合があり、いずれの場合も、オゾンの強力な殺菌、脱臭、脱色力を利用することは同じである。

【0005】 気相オゾンも液相オゾンもその用途分野は上述したように広範囲にわたっており、特に液相オゾンは、表1に示されている如く、殺菌、脱臭及び脱色等、上下水の浄化に使われるほか、養魚・畜産及び食品加工などに利用されている。

【0006】

【表1】

表1 液相オゾン使用例

区 分	対 象 物	目 的
上 水 処 理	公 共 水 道 用 公 共 住 宅 用 家 庭 用 飲 料 水	浄水場（殺菌・脱臭） 給水タンク内浄化 飲用水の美味化
下 水 処 理 一 般 産 業	公共下水道用 染色工場・病院	脱色・脱臭・殺菌 廃水処理
住 宅	クーリングタワー プール・浴場	水の殺菌・除藻 殺菌・脱臭
生 鮮 食 品 製 造	魚介類の冷塩水殺菌 冷凍食品の解凍 野菜の洗浄殺菌 食品加工場内洗浄	パック水殺菌・鮮度保持 仕上げの向上・臭み除去 鮮度保持 調理器具・床の殺菌
養魚・畜産 農 業	活 魚 水 槽 養豚・養鶏用飲料水 種子・野菜果実	溶存酸素向上・残餌分解 殺菌美味化 殺菌・洗浄加工
医 療	医 療 機 器 歯 科 治 療	滅菌 口内炎症

オゾン水を生成（製造）する方法としては、オゾン－水接触反応槽（オゾン反応槽）の底部に、直径30mm、気孔径45～50μm程度の球形ガラスフィルタか、筒形の多孔質セラミック製オゾンガス散気管を設置し、これにオゾン発生器（オゾナイザ）によって生成されたオゾンガスを送り、水中にオゾンガス気泡を送り込むことにより気液反応させてオゾン水を作る方法が従来よりよく知られており、このオゾン水の製造方法は多くの分野で最も一般的に多く用いられている。

【0007】ところで、気泡中から単位時間に水中に溶解するオゾン量は式（1）で表わされる。

【0008】

$$QZ = KL \cdot a (KCG - CL) \quad \dots (1)$$

ここで QZ : 単位時間中に溶解するオゾン量 (g)

KL : 総括物質移動係数

a : 水中に存在する全気泡の表面積 (m<sup>2</sup>)

K : オゾンガスの水に対する分配係数

CG : オゾンガス濃度 (g/m<sup>3</sup>)

CL : 水中のオゾン濃度 (g/m<sup>3</sup>)

式（1）から解るように、ある条件にてオゾン水を生成している時には、総括物質移動係数KL、オゾンガスの水に対する分配係数Kは変化しないから、オゾン水生成の重要なパラメータは水中に存在する全気泡の表面積aである。

【0009】この全気泡の表面積aは、気泡径、気泡の上昇速度、反応槽の水深などで決まり、オゾンの溶解効率を高くするためには、気泡径を小さく、反応槽の水深、または密閉した反応槽内の水圧を大きくすることが必要である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の如き従来のオゾン水の製造方法では、反応槽の水深を大きくしたり、反応槽内の水圧を大きくすると、反応槽の底部に設置した球形ガラスフィルタ、散気管に送るオゾンガスの圧力を高くする必要が生じ、この圧力の増大に応じてオゾンガス圧送のための動力が大きくなるから、実用上は、反応槽の水深は数mが限度で、それ以上大きくできない。このように反応槽内の水深は必要動力の経済性という見地から限界があり、この要件によってオゾンガスの水に対する溶解量は制約されてしまう。

【0011】気液接触によるオゾンの水に対する溶解に於いては、気液接触する表面積の増大の観点から、気泡径が小さい程、好ましいが、一般に使用されている球形ガラスフィルタ、散気管から放出される気泡の平均泡径は約3mm程度あり、球形ガラスフィルタ、散気管では、これより小さい平均気泡径を得ることが非常に困難である。また、オゾンガスが水中に溶解するのは、球形ガラスフィルタ、散気管よりの発生気泡群が浮力により

反応槽を概ね垂直方向に直線的に上昇する過程のみであり、このため水に対するオゾンの溶解量よりも、水中を上昇して散逸してしまうオゾンガス量の方が多い状態が生じることがある。これではある目標時間内に、効率よく高濃度オゾン水を製造することができない。

【0012】これらのことから、従来は高濃度のオゾン水を経済的に製造することが困難であり、このことがオゾン水の実用的な、換言すれば商業的な有効利用範囲を妨げていた。

【0013】オゾン水の有効利用を妨げているもう一つの大きな問題点は、水中オゾンの半減期が気相オゾンの半減期に比べて桁違いに短いということである。水中オゾンの半減期は、常温の中性の水で数十分程度とされ、水のpHや温度、水中に介在している微量の有機物や無機物により、その半減期はさらに短くなり、極端な場合には秒単位のこともある。これは、水中の溶存オゾンがこれらの不純物を酸化するのに消耗してしまうのである。したがって、このような場合には、目的のオゾン水濃度を得るためには予め多量のオゾン水中に溶け込ませる必要が生じてくる。

【0014】上述の如き事象に対処して水中オゾンの半減期が長いオゾン水を得るためには、理論的には不純物が殆んど存在しない純水または超純水を原料水として用いればよい訳である。しかし、この場合は、原料水コストからしてオゾン水の製造コストが高くなる。このため医療器の殺菌などコストが高くてもよいような場合は別として、例えば食品加工場内の洗浄、野菜の洗浄殺菌などの生鮮食品の製造分野、浄水場の殺菌、脱臭などの上水処理分野などに於いては、もっと低コストのオゾン水でなければ、オゾン水はコスト面で使用され得ない。

【0015】これらの問題に対して、オゾン水の半減期に影響を及ぼす諸因子の研究が従来より種々なされているが、オゾン水の半減期を、例えば4～5時間、あるいはそれ以上に延長することができるコストの安い原料水とこれを用いたオゾン水の生成条件、すなわち実用できる低コストのオゾン水製造技術は未だ確立されていない。

【0016】本発明は、従来のオゾン水の製造に於ける上述の如き問題点に着目してなされたものであり、経済性よく、高濃度で、半減期が長い利用価値が高いオゾン水を製造する方法、およびその製造方法の実施に使用するオゾン水製造装置を供給することを目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】上述の如き目的は、本発明によれば、液体ノズルとガスノズルとを有するエゼクタ式ガスノズルを用い、前記液体ノズルから高压オゾン反応槽内の原料用水中に噴射用水を噴出し、当該噴射用水の噴流による負圧によりオゾンガスを吸引してオゾンガスを微細気泡状態にて前記ガスノズルより原料用水中に噴出させ、当該オゾンガスによる微細気泡と原料用水

との間の気液反応によりオゾン原料水中に溶解せしめることにより高濃度オゾン水を製造する高濃度オゾン水製造方法によって達成される。

【0018】本発明による高濃度オゾン水製造方法では、pH値が3～7の電解水、蒸留水、脱イオン水の何れかを原料用水として用い、原料用水の水温を不凍で15℃以下に保つことが好ましい。

【0019】また本発明による高濃度オゾン水製造方法では、オゾンガスの原料ガスとして純酸素を用いることが好ましい。

【0020】また上述の目的を達成するために、発明による高濃度オゾン水製造装置は、原料用水を貯容する密閉構造の高压オゾン反応槽と、前記オゾン反応槽に噴射用水を噴出し当該噴射用水の噴流による負圧によりオゾンガスを吸引してこれを前記オゾン反応槽の原料用水中に気泡として供給するエゼクタ式ガスノズルと、前記エゼクタ式ガスノズルに対して高压で噴射用水を供給する高压ポンプとを有していることを特徴としている。

【0021】本発明による高濃度オゾン水製造装置に於いては、エゼクタ式ガスノズルは噴射用水を噴射用水源より供給、あるいはオゾン反応槽の原料用水を噴射用水として循環式に供給されるよう構成されてよい。

【0022】

【作用】本発明による高濃度オゾン水製造方法によれば、エゼクタ式ガスノズルを用いてオゾンガスを微細気泡として原料用水中に噴出させるから、原料用水中に送り込むオゾンガス気泡群の80%以上が直径10～200μm、そして全気泡群の平均直径が100～150μm程度の極微細気泡が原料用水中に安定かつ連続的に発生存在する状態が得られ、オゾンガスと原料用水との気液接触表面積が激増することになる。

【0023】この気液接触によるオゾン水製造方法に於いては、原料用水の水圧を高めることによってオゾンガスの原料用水に対する溶解度（濃度）が向上する。

【0024】またこの気液接触によるオゾン水製造方法に於いては、反応槽内の原料水温度が定量的に制御され、これにより原料水温度が5～15℃に保たれ、このことによりオゾンガスの原料用水に対する溶解度（濃度）が向上する。

【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を図面を用いて説明する。

【0026】図1及び図2は本発明によるオゾン水製造装置の一実施例を示している。このオゾン水製造装置はオゾン反応槽1を有している。オゾン反応槽1は、密閉構造の圧力槽により構成され、図示の実例に於いては円形横断面の円柱状をなしている。尚、オゾン反応槽1は円形横断面円柱状以外の任意の形状構造のものであってもよい。

【0027】オゾン反応槽1の底部近傍には原料水入

口をなす逆止弁2が設けられており、逆止弁2には、原料用水圧送管3、原料用水圧送ポンプ4、流量制御弁5、原料用水供給管6が順に接続されている。これによりオゾン反応槽1には、電解水、蒸留水、脱イオン水の何れかよりなる原料用水Aが原料用水圧送ポンプ4により加圧されて逆止弁2よりオゾン反応槽1へ圧送される。オゾン反応槽1へ圧送する原料用水Aの圧力は圧力計7pにより、また流量は流量計7qにより各々監視される。

【0028】オゾン反応槽1の頂部近傍には原料用水出口をなす吐出弁8が設けられており、吐出弁8はオゾン水吐出管9によりオゾン水貯溜槽10と連通接続され、オゾン水貯溜槽10はオゾン反応槽1にて生成されたオゾン水を一時、貯溜するようになっている。オゾン水貯溜槽10には排出弁11、排出管12が接続されており、これによりオゾン水が外部に取り出されるようになっている。

【0029】吐出弁8は、設定圧可変型のプレシャレギュレータとして構成され、圧力調整ばねの調整によりプレシャレギュレータ圧を所定の計画圧力に設定されるようになっている。これによりオゾン反応槽1内の原料水の圧力が定量的に制御され、この圧力制御によってオゾン反応槽1内の原料水の圧力は0～3kgf/cm<sup>2</sup>の範囲内の計画値に設定される。オゾン反応槽1内の原料用水Aの圧力は圧力計13により監視される。

【0030】オゾン水貯溜槽10内には熱交換器14が配置されている。熱交換器14は、冷凍機15と接続されて冷却媒体を循環供給され、オゾン反応槽1内の原料水の冷却を行うようになっている。これによりオゾン反応槽1内の原料水の温度が定量的に制御され、この温度制御によってオゾン反応槽1内の原料水の温度は不凍で15℃以下、より好ましくは3～10℃の範囲内の計画値に設定される。オゾン反応槽1内の原料水の温度は温度計16により監視される。

【0031】オゾン反応槽1の周壁部の底部近傍にはエゼクタ式ガスノズル17が装着されている。エゼクタ式ガスノズル17は、噴射用水槽18に貯容された噴射用水Bを噴射し、この水Aの噴流による負圧によりオゾンガスを吸引してこれを噴出用水Bと共にオゾン反応槽1に気泡として供給する。このエゼクタ式ガスノズル17は、図2によく示されている如く、オゾン反応槽1の接線方向に噴射を行うよう、取付方向姿勢を設定されている。

【0032】エゼクタ式ガスノズル17が噴射する噴射用水Bはオゾン反応槽1内の原料用水Aと同一、あるいは原料用水Aとは異なった種類の水であってよい。

【0033】噴射用水槽18には液体圧送ポンプ19が設けられている。この噴射用水圧送ポンプ19は、下端部にフィルタ20を取り付けた液体汲み上げ管21より

噴射用水槽18の噴射用水Bを吸引し、吸引した噴射用水Bを加圧して噴射用水圧送管22へ圧送する。この噴射用水圧送管22はエゼクタ式ガスノズル17と接続され、噴射用水圧送管22の途中には噴射用水の流量制御弁23と流量計24と圧力計25と温度計26が取り付けられている。

【0034】噴射用水の流量制御弁23は可変絞り式の通常の流量制御弁であってよく、これは、手動操作、あるいはアクチュエータを用いて遠隔操作され、液体圧送管22を流れる噴射用水Bの流量を定量的に制御（換言すれば可変設定）するようになっている。

【0035】噴射用水流量制御弁23よりエゼクタ式ガスノズル17側の噴射用水圧送管222には、これにより分岐して噴射用水Bを噴射用水槽20に戻すための噴射用水還流管27が接続されている。噴射用水還流管27の途中には噴射用水圧力制御弁28が取り付けられている。

【0036】噴射用水圧力制御弁28は、リリーフ圧を定量的に可変設定できる設定圧可変型のリリーフ弁であってよく、エゼクタ式ガスノズル17に圧送する噴射用水Bの圧力を定量的に制御するようになっている。

【0037】噴射用水槽18には図示されていない噴射用水源より噴射用水Bが、途中に開閉弁30を有する噴射用水供給管31によって補給されるようになっている。噴射用水槽18の噴射用水Bの温度は温度計32により監視される。

【0038】次に図3、図4を用いてエゼクタ式ガスノズル17について説明する。エゼクタ式ガスノズル17は特平公1-33211号公報（特許第1549061号）に示されているエゼクタ式ガスノズルと等価の構造のものである。エゼクタ式ガスノズル17はノズル本体57を有しており、ノズル本体57には噴射用水圧送管22に接続されて噴射用水Bを圧送する噴射用水通路59が形成されている。ノズル本体57の先端側には液体ノズル部材61が着脱可能に嵌合装着されており、液体ノズル部材61の先端部にはノズル本体57の先端面中心部より前方へ突出するノズル細管65が精密嵌合により固定装着されている。ノズル細管65に形成された液体噴孔63は、噴射用水通路59と連通しており、噴射用水通路59より噴射用水Bを圧送されて、これを前方へ噴出するようになっている。この場合、ノズル細管65の外径d<sub>1</sub>は0.6～1.6mm、内径d<sub>2</sub>即ち液体噴孔63の口径は0.3～1.2mm程度であってよい。

【0039】ノズル本体57には吸引ガス通路67が形成されており、吸引ガス通路67は一端にてニップル69によりオゾンガス吸引管29と接続されている。ノズル本体57の円筒部外周にはノズル取付フランジ部72を有する筒状のアウトケース73がOリング75により気密状態にて嵌合装着されている。吸引ガス通路67は

他端にてノズル本体57とアウトケース73との間に形成された環状通路76に連通している。環状通路76は、ノズル本体57の液体ノズル部材装着部の周りに形成されてノズル本体57の先端面に開口した複数の吸引ガス通路77の各々と連通している。

【0040】ノズル本体57の先端部外周には、ガスノズル位置決め用のスペーサリング81とシムリング83がOリング79により気密に着脱可能に嵌合装着され、更にキャップ状のガスノズル部材85が交換可能にねじ係合により固定装着されている。ノズル本体57の先端面とガスノズル部材85との間には吸引ガス通路77と連通関係にある吸引ガス室86が形成されており、この吸引ガス室86の中心部にノズル細管65がこれを横切

って延在している。

【0041】ガスノズル部材85の先端部中央には吸引ガス室86よりガスノズル部材85の先端面に開口したガス噴孔87が形成されている。ガス噴孔87は、ノズル細管65の外側にこれと同心に形成され、液体噴孔63の軸心と同心位置にて液体噴孔63からの液体噴出方向に沿って延在する平行通路部89を備えている。この平行通路部89の長さLは1～6mm程度に設定され、内径dgは0.8～2.0mm程度に設定されてよい(図4参照)。

【0042】上述の如き寸法設定によりノズル細管65の外周面と平行通路部89の内周面との間にガスリング層が形成され、このガスリング厚さδgは $(dg - d1) / 2$ により決まり、これは0.1～0.2mmの範囲に設定される。また平行通路部89の始端に対するノズル細管65の先端の相対位置ΔLは0～6mm程度に設定され、この調整は厚さが異なったシムリング83の交換により行われる。

【0043】尚、ΔLの値が負であることは、ノズル細管65の先端が、図4に於いて平行通路部89始端の左側に位置することを意味し、ΔLの値が正であることは、ノズル細管65先端が平行通路部89始端の右側に位置することを意味する。

【0044】上述のオゾンガス吸引管29は、エゼクタ式ガスノズル9に吸引されるオゾンガス吸引量とその発生量がマッチングするよう選定されたオゾナイザ(オゾンガス発生器)30と連結されている。

【0045】オゾナイザ33に与えるオゾンガスの生成用の原料ガスはポンベ34に充填された乾燥空気または純酸素であり、これらの原料ガスは減圧弁35により大気圧程度にまで減圧されて原料ガス供給管36によってオゾナイザ30に供給される。

【0046】尚、原料ガス供給管36には原料ガスの圧力、流量を監視する圧力計37、流量計38が接続されている。

【0047】オゾナイザ33で生成されたオゾンガスは、微少流量可変絞りを有する吸引ガス微少流量制御弁

39により流量を定量制御され、オゾンガス吸引管29によってエゼクタ式ガスノズル9に供給される。

【0048】次に上述の如き構成よりなるオゾン水製造装置の作用について説明する。

【0049】オゾン水の製造を行うに際しては、液体圧送ポンプ19が運転され、これにより噴射用水槽18の噴射用水Bが加圧されて噴射用水圧送管22へ圧送される。噴射用水Bは噴射用水流量制御弁23により流量を制御される。また噴射用水圧力制御弁28が噴射用水Bの圧力に応じて開弁し、余剰の噴射用水Bが噴射用水還流管27を通過して噴射用水槽18に戻される。これより噴射用水圧送管22の噴射用水Bの圧力が噴射用水圧力制御弁28のリリーフ圧に応じて調整される。

【0050】これによってエゼクタ式ガスノズル17の液体通路59には、噴射用水流量制御弁23により流量を制御され、また噴射用水圧力制御弁28により圧力を調整された噴射用水Bが連続的に圧送される。従ってエゼクタ式ガスノズル9の液体通路59に供給される噴射用水Bの流量は噴射用水流量制御弁23の流量設定値に応じて定量的に可変設定され、またこの噴射用水Bの圧力は噴射用水圧力制御弁28の設定リリーフ圧に応じて定量的に可変設定されることになる。

【0051】エゼクタ式ガスノズル17の液体通路59に供給された噴射用水Bは液体ノズル部材61内を通過してノズル細管65の液体噴孔63よりガス噴孔87へ向けて高速噴出される。この噴射用水Bの噴流束の外周部には噴射用水Bの噴出流速に応じて負圧が発生し、これによりオゾナイザ33により生成されたオゾンガスが吸引ガス微少流量制御弁36により流量を定量的に計量されつつ吸引ガス室86に入る。この吸引ガス室86に入ったオゾンガスは、図5に模式的に示されている如く、噴射用水Bの噴流束の外周部に沿ってガス噴孔87の平行部通路89内に吸い込まれ、噴射用水Bの噴流によりC点で剪断されて微細な気泡となって噴射用水Bによる噴流ジェットと共にオゾン反応槽1内の原料用水A中へ噴出する。

【0052】尚、図5は、上記したオゾンガスの微細気泡発生メカニズムを、上述のエゼクタ式ガスノズル17と同一構造の可視化実験用エゼクタ式ガスノズルにて顕微鏡観察し、また超高速写真撮影により観察した結果を模式的に示したものである。

【0053】上述の如きエゼクタ式ガスノズル17より原料用水A中に送り込むオゾンガスの微細気泡は、その気泡群の80%以上が直径10～200μmで、全気泡群の平均直径が100～150μm程度の極微細気泡となり、このオゾンガスの極微細気泡が原料用水A中に安定かつ連続して供給されることにより、オゾン反応槽1内に於けるオゾンガスと原料用水Aとの気液接触表面積が激増することになる。

【0054】これにより、上述の式(1)に於ける全気

泡の表面積  $a$  が激増し、単位時間中に原料用水  $A$  中に溶解するオゾン量  $QZ$  が全気泡表面積  $a$  の増加に応じて増大するようになる。

【0055】この極微細気泡の平均直径が  $150\mu\text{m}$  であるとする、多孔質のセラミック製などの散気管から得られる平均直径が約  $3\text{mm}$  程度の気泡の場合に対して表面積が  $400$  倍、同じく  $100\mu\text{m}$  の場合には  $900$  倍となり、前述した式 (1) から理解される如く、単位時間に原料用水  $A$  中に溶解するオゾン量  $QZ$  は従来技術のそれに対して比較にならない程桁違いに大きいものになり、高濃度のオゾン水が製造されるようになる。

【0056】この場合、エゼクタ式ガスノズル 17 のノズル細管 65 からオゾン反応槽 1 内の原料用水  $A$  中に噴出する噴射用水  $B$  の噴流ジェット の速度が  $20\sim 50\text{m/sec}$  になるよう、噴射用水  $B$  の圧力を液体圧送ポンプ 19 の吐出圧、噴射用水圧力制御弁 28 の設定圧より  $5\sim 10\text{kgf/cm}^2$  の範囲内で調整する。この噴射用水  $B$  の圧力調整は、気体の圧力制御に比して容易にできるので、オゾン反応槽 1 内の原料用水  $A$  の水圧が高くても  $20\sim 50\text{m/sec}$  の噴出速度は容易に得られ、昇圧された原料用水  $A$  中にも極微細気泡を安定かつ連続的に大量発生させることができる。

【0057】これに対し、反応槽の底部に複数個設置した多孔質のセラミック製散気管による従来法の場合は、反応槽内の水圧が散気管に直接作用するので、圧送オゾンガス圧をその水圧に打ち勝つだけ高くする必要があり、コンプレッサ動力が、エゼクタ式ガスノズルの場合と比較にならないほど大きいものになる。

【0058】反応槽内での原料用水に対するオゾンガスの溶解量を大きくするためには、上述の如く、槽内水圧を  $0\sim 3\text{kgf/cm}^2$  の範囲内で高くすることが望ましいので、気泡径が多孔質のセラミック製散気管による場合に比して比較にならないほど小さく、しかも  $20\sim 50\text{m/sec}$  の液体噴出速度が槽内水圧に関係なく得られるエゼクタ式ガスノズルによる極微細気泡を利用する本発明の方法は、従来の方法と比較して非常に優れていることが理解されよう。

【0059】次に原料用水の種類と高濃度オゾン水の生成条件について説明する。

【0060】この生成条件としては、次に示す事項が考  
えられる。

【0061】(1) 純水オゾンの溶解度及び分解度と温度との理論的關係

(2) 気中濃度を  $10\text{mg/l}$  とした場合の水温と水中オゾン濃度の関係

(3) 同一温度と圧力下における水中オゾン濃度と空気中オゾン濃度との比 (分配係数)

ここで、オゾン水濃度及び半減期と、これに影響を及ぼす諸因子との相互関係を実験的研究に明らかにし、これにより実用的な高濃度オゾン水及び長い半減期のオゾン水の生成条件を決定する。

【0062】そこで本発明によるオゾン水の製造方法に従ってエゼクタ式ガスノズルを使用し、原料用水中に放出するオゾンガス気泡の直径が殆んど  $10\sim 200\mu\text{m}$  の極微細オゾンガス気泡である場合に於て、高濃度オゾン水の生成に影響を及ぼす因子を原料用水の種類 (水道水、蒸留水、脱イオン水及び電解水) とし、原料用水の水温及び原料用水の  $\text{pH}$  値が、オゾン水濃度及びその半減期に及ぼす影響を下記条件による実験により見出した。

【0063】原料ガス …乾燥空気  
エゼクタ式ガスノズルからの液体噴出圧力…  $\text{PL} = 5\text{kgf/cm}^2$

吸引オゾンガス流量 …  $Qg = 0.25\text{リットル/min}$

オゾンガス濃度 …  $Gg = 3500\text{ppm}$

水槽容量 …  $L = 30\text{リットル}$

水槽循環流量 …  $QL = 0.3\text{リットル/min}$

使用液体ノズル …ノズル外径  $d1 = 0.8\text{mm}$

ノズル内径  $d2 = 0.59\text{mm}$

30 ガス噴孔平行通路部内径  $dg = 1.0\sim 1.2\text{mm}$

ガス噴孔平行通路部長さ  $L = 1\sim 6\text{mm}$

ガスリング厚さ  $\delta g = 0.1\sim 0.2\text{mm}$

ノズル間隔  $\Delta L = 0\sim 6\text{mm}$

図6及び図7はこれらの実験結果のうち、原料用水に対する生成オゾン濃度と時間の関係、原料用水としての水道水の温度に対する生成オゾン濃度及び半減期の関係を示している。

【0064】表2は、全ての実験結果を解析、検討し、得られた結論を一覧表に要約して示したものである。

【0065】

【表2】



実験条件			最高到達濃度	最高濃度到達	半減期
水の種類	水温 $T_w$ (°C)	pH 値	$C_{max}$ (ppm)	時間 $t$ (min)	$t_h$ (min)
水道水	6	7	1.40	180	252
	10		0.85	130	152
	13		0.78	120	152
	16		0.52	120	69
	20		0.38	70	40
電解水	13	3	0.90	220	386
		5	0.78	160	402
		6	0.90	150	138
		7	0.96	230	142
		9	0.98	360	158
		11	0.00	—	—
水道水	13	7	0.78	120	152
電解水			0.96	230	142
蒸溜水			0.58	290	657
脱イオン水			0.86	220	881

いま、半減期の望ましい最低基準を5時間として表2の実験結果からこの基準を満足するものを抜粋すると下記となる。

【0066】水温13℃、pH値3及び5の電解水…半減期  $t_h$  がほぼ6.5時間

水温13℃、pH値7の蒸溜水 …半減期  $t_h$  がほぼ11時間

水温13℃、pH値7及の脱イオン水…半減期  $t_h$  がほぼ14.7時間

オゾンガスの原料用水中への溶解度に関しては、一定の温度においては、一定量の液体に溶ける気体の質量は気体の圧力に比例する、というヘンリーの法則が存在する。また、あるオゾン濃度 ( $Y$ ) をもつ空気の曝気によって水中 (蒸溜水) に溶解される溶解量 ( $C$ ) は、圧力が一定ならば水温 ( $T_w$ ) の関数として以下の式 (2) \*

\*で表される。

【0067】  $C = \{0.604 (1 + T_w / 273) Y\} / (1 + 0.063 T_w) \dots (2)$  これらの理論によると、原料用水中へのオゾンの溶解度は気体の圧力、すなわち気泡を送り込むオゾン反応槽内の原料用水の水圧に比例して大となり、圧力が一定ならば原料用水の温度が低いほど大となるということが理解できる。

【0068】そこで、表2の実験結果とこれらの理論を勘案し、実際上の技術的条件から半減期を5時間以上とした場合のオゾン水生成用の原料用水の種類と水温、pH値、水圧の適合条件は表3に示した値とすることができる。

【0069】

【表3】

表3 オゾン水生成条件 (半減期  $\geq 4 \sim 5$  時間)

原料用水	水温	pH 値	水 圧 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )
電 解 水	5~15	3~5.5 (酸性)	0~3
蒸 溜 水	5~15	7 (中性)	0~3
脱イオン水	5~15	7 (中性)	0~3

なお、表3のうち、蒸溜水及び脱イオン水は、医療機器の滅菌、半導体工場の原料、加工水の殺菌など、オゾン水のコスト高を許容する分野に使用し、一般的な殺菌、

脱臭、脱色などにはpH値4~5前後の電解水を原料用水として使用する。

50 【0070】次に原料ガスとして、純酸素を用いた場合

について検討する。

【0071】すなわち以上のオゾン水生成実験は、原料ガスとして乾燥空気を用いた場合であるが、その時に得られたオゾン水の最高到達濃度は、表2から分かるように、約1ppm弱が限度である。

表4 オゾンの食品分野への利用

利用目的	利用分野
殺菌 (食品)	食品原材料(穀類、豆類その他粉体類)、野菜、果実、生和菓子、生洋菓子、鮮魚、食肉、生カキ、惣菜類
殺菌 (環境・空気)	和・洋菓子工場、水畜産加工工場、冷蔵庫、低温貯蔵庫、食堂、厨房室、スーパー(一次産品部)、豆腐加工工場、冷凍食品加工工場、プロイラー工場
殺菌 (水)	食品加工用水、洗浄水(食品および容器)、処理水(排水)、食品用スプレー水
脱臭および脱色	食肉加工場、厨房室、惣菜加工工場、給食センター、食品原材料の脱臭および漂白、ホテル、スーパー、百貨店
酸化、その他の作用	有害ガスの分解、食品原材料の熟成促進、植物の成長促進

この表4から分かるようにオゾンの利用分野の主たる分野は微生物の殺菌である。そこで、オゾン水の殺菌力とその水中オゾン濃度との関係を調べると、それは表5の

\*【0072】オゾン水の使用例は表1に示してあるが、このうちオゾンの食品分野への利用を更に詳しく見ると、それは表4の通りである。

【0073】

\*【表4】

通りである。

【0074】

【表5】

表5 オゾン水による微生物の不活性化効果

微生物の種類	水中オゾン濃度 (ppm)	微生物濃度 (個/ml)	温度 (°C)	pH	接触時間	死滅率 (%)
大腸菌	0.96	$10^5$ cells	21.0	7.0	5秒	100
ブドウ球菌	1.08	$10^5$ cells	21.0	7.0	5秒	100
緑膿菌	1.04	$10^5$ cells	21.0	7.0	5秒	100
クロストリジウム・パーフリンジエンス	0.96	$10^5$ cells	21.0	7.0	5秒	100
インフルエンザウイルス	0.96	$10^{5.3}$ EID <sub>50</sub>	21.0	7.0	5秒	100
鶏脳背髄炎ウイルス	0.72	$10^{2.9}$ EID <sub>50</sub>	20.0	7.0	5秒	100
犬伝染性肝炎ウイルス	1.20	$10^{1.5}$ TCID <sub>50</sub>	21.0	7.0	5秒	100
犬パルボウイルス	0.96	$10^{2.5}$ TCID <sub>50</sub>	21.0	7.0	5秒	100
鶏コクシジウム	1.92	約 $3 \times 10^3$ cells	20.0	7.0	30分	100

この表5から理解できるように、水中オゾン濃度が1 ppmあると、殆どどの菌及びウイルスは接触時間が僅かに5秒、すなわち即死の状態、100%死滅することがわかる。したがって、オゾン水を作る場合、半減期4～5時間以上が過ぎても、このような滅菌効果を発揮できるようにするためには、生成オゾン水の濃度を2 ppm以上にすることが望ましいということになる。これは高濃度オゾン水である。

【0075】ところが表2の実験結果は原料ガスとして乾燥空気をを用いた場合で、その最高到達濃度は約1 ppm弱が限度である。表3に示したように、水温を低く

し、オゾン反応槽内の水圧を0～3 kgf/cm<sup>2</sup> 囲内で高くすれば、このオゾン水濃度は1 ppm以上になると、推論できるが、更により効果的な手段は、原料ガスとして純酸素を使用することである。原料ガスを乾燥空気から純酸素にすると、生成オゾンガス濃度は2倍以上になる。

【0076】原料ガスを乾燥空気から純酸素にすると、生成オゾンガス濃度が2倍以上になることを確認するために実験を行ったところ、図8に示されている如きの実験結果が得られた。この実験結果からわかるように、原料ガス流量が約3.3 l/minに於ける最高到達オゾ

ンガス濃度は、原料ガスが乾燥空気の場合約3000 ppmであるのに対して、原料ガスを純酸素とした場合のそれは約6500 ppmであり、これは乾燥空気を原料とした場合の2.17倍である。このことから、原料ガスに純酸素を用いて、表3の条件でオゾン水を生成すれば、生成オゾン水濃度は2 ppm以上になる。このことから原料ガスを純酸素としたオゾン水は、半減期の4～5時間に至ってもその濃度が1 ppm以上となり、表5の殺菌効果を維持するが保証できる。

【0077】図9は本発明によるオゾン水製造装置の他の実施例として、バッチ式のオゾン水製造装置を示したものである。尚、図9に於いて、図1に対応する部分は図1に付した符号と同一の符号により示されている。

【0078】この実施例に於いては、オゾン反応槽1内には反応槽上方の原料用水供給管7より原料用水Aが送水開閉弁（流量制御弁）5を経て供給され、オゾン反応槽1内には一定量の原料用水Aが充填される。

【0079】このオゾン反応槽1内の原料用水Aは上述の実施例と同様に熱交換器14により所定の温度に冷却されるようになっている。実用的には原料用水Aの温度は3～10℃の範囲内の計画値で冷却され、その温度は適宜の温度計により管理される。

【0080】オゾン反応槽1内にて気液反応を完了して所定の濃度になったオゾン水は吐出弁8よりオゾン水送出管12へ取り出されるようになっている。

【0081】オゾン反応槽1の周壁部の底辺近傍には、上述の実施例と同様に、エゼクタ式ガスノズル17がガスノズル先端から噴出される噴流ジェットによって槽内の原料用水Aを旋回させるような姿勢位置をもって1個または複数個装着されている。

【0082】噴射用水圧送ポンプ19は、図1の連続式の場合とは違って、オゾン反応槽1底部周壁面に設けられフィルタ22を装着された原料用水送出口40より、オゾン反応槽1内に於ける気液反応中の原料用水Aを、噴射用水として開閉弁41を介して吸引し、これを加圧して噴射用水送出管22へ圧送するようになっている。この噴射用水圧送管22は、上述の実施例と同様に、途中に噴射用水流量制御弁23などを含んでエゼクタ式ガスノズル17と接続されている。

【0083】噴射用水流量制御弁23よりエゼクタ式ガスノズル9側の噴射用水圧送管24には、これより分岐して余剰の噴射用水をオゾン反応槽1に戻すための噴射用水還流管27が接続され、噴射用水還流管27の途中には噴射用水圧力制御弁28が取り付けられている。

【0084】これを要するに、図1の連続式のオゾン水製造装置は、噴射用水槽18内に供給した噴射用水Bをエゼクタ式ガスノズル17からオゾン反応槽内に噴出させるワンウェイ方式であるのに対して、図9のバッチ式のオゾン水製造装置は、噴射用水としてオゾン反応槽1内に於ける気液反応中の原料用水Aを用い、これを循環

式に使用する、すなわちグローブドウェイ方式であり、オゾン反応槽1内に於ける気液反応中の原料用水Aがエゼクタ式ガスノズル17よりの噴射用水Bにより希釈されることがない。

【0085】以上の説明より明かな如く、本発明によれば、半減期が4～5時間以上で、殺菌、脱臭、脱色（表1参照）に有用な高濃度オゾン水（原料ガスが乾燥空気の場合1 ppm以上、同じく純酸素の場合は2 ppm以上）を容易に生成することができる。

【0086】表1の水中濃度の欄に示している如く、普通の場合、0.4～0.5 ppmの濃度があれば殆どどの利用分野において、殺菌、脱臭、脱色の効力を発揮することができるので、乾燥空気を原料ガスとした濃度1 ppmの生成オゾン水でも、半減期の4～5時間が経過しても十分利用できることが分かる。特に、原料ガスを純酸素にした場合には、半減期の4～5時間が経過した後でもオゾン水濃度として1 ppm以上の値が期待できるので、表4に示した食品分野などに特に多い細菌及びウイルス等の滅菌を100%行うことができる。

【0087】また表2の実験結果及び半減期が4～5時間以上高濃度オゾン水の生成条件から容易に理解できるように、原料用水を蒸留水または脱イオン水とした場合、12時間前後と半減期が非常に長い高濃度オゾン水を製造することができる。原料用水が蒸留水または脱イオン水よりなるイオン水は、原料用水の製造コストが電解水のそれに比して高いので、その用途を限定されるが、医療機器類の完全滅菌、医療排出物の滅菌、脱臭、半導体製造分野における洗浄用水の殺菌、浄化等、コストよりはるその効果に重点を置く分野にて利用価値がある。この場合のイオン水の製造装置は図9に示されたバッチ式のもので適当である。

【0088】低コスト、大量生産という見地からすれば、pH値が3～5.5の電解酸性水を原料用水とした高濃度オゾン水が最も利用価値がある。原料用水が乾燥空気の場合1 ppm以上、原料用水を純酸素とした場合2 ppm以上の高濃度オゾン水を製造できるから、半減期の4～5時間に注意した管理を行えば、表1に示した全ての利用分野で有効利用できる。その製造装置は図1に示されている如き連続オゾン水製造装置が最適であるが、図9のバッチ方式の装置も並列、交互使用すれば、連続生産も可能である。

【0089】本発明によるオゾン水製造方法により製造されるオゾン水の他の利用方法は、半減期が4～5時間以上という高濃度オゾン水の利点を利用して、これを例えば魔法瓶と同一原理の高濃度低温オゾン水を保冷する断熱密閉容器に入れば、これをスーパーマーケット、食品工場、殺菌、脱臭、脱色効果を利用したい作業現場に運搬することができる。その作業現場で、断熱容器内のオゾン水を容器に直結したポンプ、その他の手段方法で取り出し、これに連結した噴霧器からオゾン水をスプ

レーしたり、散布して、例えばスーパーマーケットの食品売場に置かれた食品類や、作業を終了した食品工場及び食品機械の殺菌、脱臭などに使用することができる。すなわち、地域毎にオゾン水製造ステーションを設置して、高濃度オゾン水を製造し、これを大小容器の断熱、密閉保冷容器に充填して、殺菌、脱臭、脱色効果を利用したい作業現場まで運搬し、それぞれの作業現場で半減期までの有効時間内で使用するオゾン水利用システムを完成することができる。

【0090】この半減期が4～5時間以上と長い高濃度オゾン水利用システムは規模を一層大きくして製造した高濃度低温オゾン水を車載した保冷用大容量断熱密閉容器に入れ、これを例えばゴルフ場のグリーンまで車輛運搬して、オゾン水をグリーンにスプレー散布すれば、グリーンが無農薬病虫害防除ができるので、非常に有用である。

【0091】以上に於ては、本発明を特定の実施例について詳細に説明したが、本発明は、これに限定されるものではなく、本発明の範囲内にて種々の実施例が可能であることは当業者にとって明らかであろう。

#### 【0092】

【発明の効果】本発明による高濃度オゾン水製造方法によれば、エゼクタ式ガスノズルを用いてオゾンガスを微細気泡として原料用水中に噴出させるから、原料用水中に送り込むオゾンガス気泡群の80%以上が直径10～200 $\mu$ m、そして全気泡群の平均直径が100～150 $\mu$ m程度の極微細気泡が原料用水中に安定かつ連続的に発生存在する状態が得られ、オゾンガスと原料用水との気液接触表面積が激増する。また、原料用水の水圧を高めることによりオゾンガスの原料用水に対する溶解度を向上させることができる。そして高濃度で、半減期が長く、利用価値が高いオゾン水を低コストにて経済性よく製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるオゾン水製造装置の一実施例を示すブロック線図である。

【図2】本発明によるオゾン水製造装置に用いられるオゾン反応槽の一実施例を示す概略平面図である。

【図3】本発明によるオゾン水製造装置に用いられるエゼクタ式ガスノズルの一実施例を示す縦断面図である。

【図4】本発明によるオゾン水製造装置に用いられるエゼクタ式ガスノズルの噴孔部を拡大して示す縦断面図である。

【図5】エゼクタ式ガスノズルによるオゾンガスの微細気泡発生メカニズムを模式的に示す説明図である。

【図6】原料用水に対する生成オゾン濃度と時間の関係を示すグラフである。

【図7】原料用水としての水道水の温度に対する生成オゾン濃度及び半減期の関係を示すグラフである。

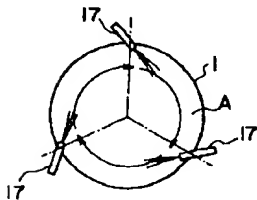
【図8】原料ガスが乾燥空気である場合と純酸素である場合に於ける生成オゾンガス濃度の特性を示すグラフである。

【図9】本発明によるオゾン水製造装置の他の実施例として、バッチ式のオゾン水製造装置を示すブロック線図である。

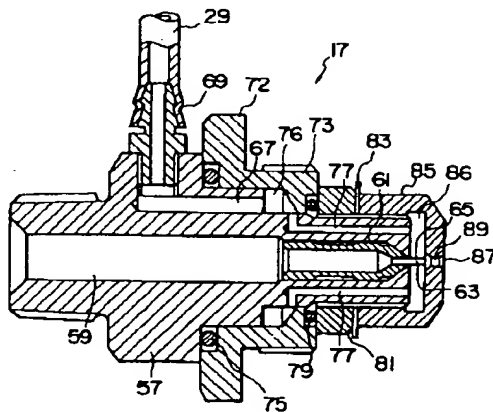
#### 【符号の説明】

- 1 オゾン反応反応槽
- 2 逆止弁
- 4 原料用水圧送ポンプ
- 8 吐出弁
- 10 オゾン水貯溜槽
- 14 熱交換器
- 15 冷凍機
- 17 エゼクタ式ガスノズル
- 18 噴射用水槽
- 19 液体圧送ポンプ
- 30 オゾナイザ

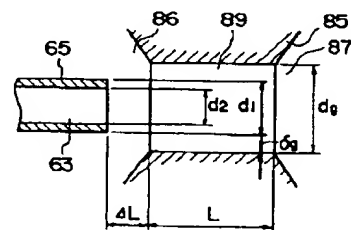
【図2】



【図3】

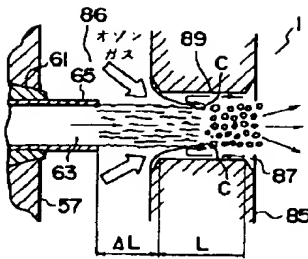


【図4】

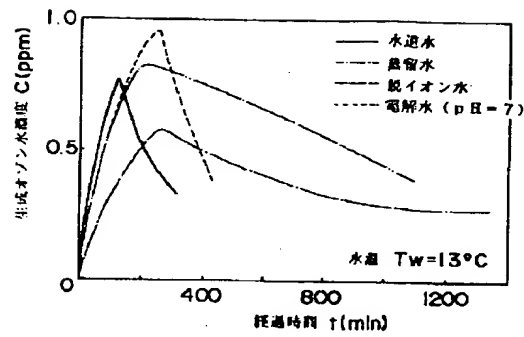


[illegible]

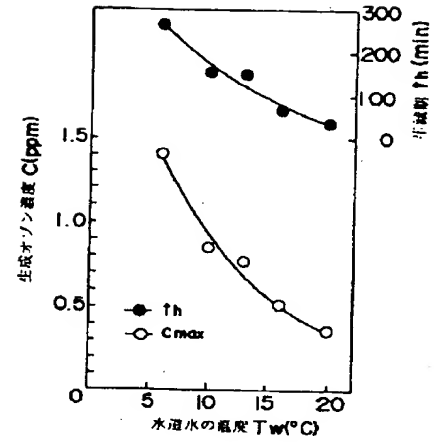
【図5】



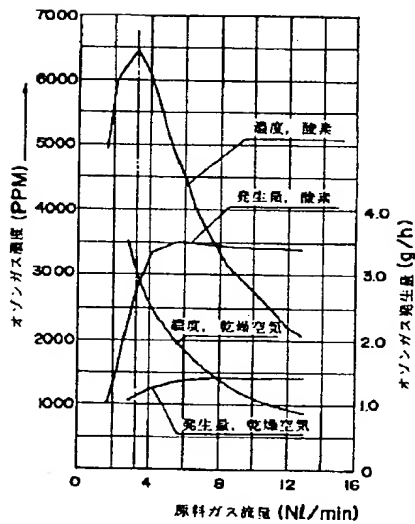
【図6】



【図7】



【図8】



[illegible]

【補正方法】変更

【請求項7】 エゼクタ式ガスノズルはオゾン反応槽の原料用水を噴射用水として循環式に供給されるよう構成されていることを特徴とする請求項4に記載の高濃度オゾン水製造装置。



## 【手続補正書】

【提出日】平成 5 年 7 月 5 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】高濃度オゾン水製造方法及び高濃度オゾン水製造装置

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 液体ノズルとガスノズルとを有するエゼクタ式ガスノズルを用い、前記液体ノズルから高圧オゾン反応槽内の原料用水中に噴射用水を噴出し、当該噴射用水の噴流による負圧によりオゾンガスを吸引してオゾンガスを微細気泡状態にて前記ガスノズルより原料用水中に噴出させ、当該オゾンガスによる微細気泡と原料用水との間の気液反応によりオゾン原料用水中に溶解せしめることにより高濃度オゾン水を製造する高濃度オゾン水製造方法。

【請求項 2】 前記原料用水は、pH 値が 3～7 の電解水、蒸留水、脱イオン水の何れかであることを特徴とする請求項 1 に記載の高濃度オゾン水製造方法。

【請求項 3】 前記オゾンガスの原料ガスが純酸素であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高濃度オゾン水製造方法

【請求項 4】 原料用水を貯容する密閉構造の高圧オゾン反応槽と、前記オゾン反応槽に噴射用水を噴出し当該噴射用水の噴流による負圧によりオゾンガスを吸引してこれを前記オゾン反応槽の原料用水中に気泡として供給するエゼクタ式ガスノズルと、前記エゼクタ式ガスノズルに対して高圧で噴射用水を供給する高圧ポンプとを有していることを特徴とする高濃度オゾン水製造装置。

【請求項 5】 前記反応槽には、原料用水の冷却を行う冷却装置が設けられていることを特徴とする請求項 4 に記載の高濃度オゾン水製造装置。

【請求項 6】 エゼクタ式ガスノズルは噴射用水を噴射用水源より供給されるよう構成されていることを特徴とする請求項 4 に記載の高濃度オゾン水製造装置。

【請求項 7】 エゼクタ式ガスノズルはオゾン反応槽の原料用水を噴射用水として循環式に供給されるよう構成

されていることを特徴とする請求項 4 に記載の高濃度オゾン水製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液相オゾンの利用ための半減期の長い高濃度のオゾン水の製造方法及び製造装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】オゾン ( $O_3$ ) は、化学的に不安定で、通常、空気中でも水中でも数秒～数十分で酸素 ( $O_2$ ) に戻る性質を有しており、特に菌やカビ、藻などの微生物あるいは悪臭を発する有機物に触れると、瞬間的に酸素に戻る。オゾンは、この酸素に戻る時に強い酸化力を持ち、その酸化力は天然元素中ではフッ素に次ぎ塩素の 7 倍もあり、酸化スピードは塩素の約 3000 倍といわれている。

【0003】このような理由から、オゾンは、殺菌、脱臭、脱色などの目的に、上下水道や廃水処理などの水処理分野、超精密ドライ洗浄やクリーンルーム殺菌などの半導体分野、空気やフィルタの脱臭、殺菌など空調分野、塗装や接着前の酸化などの表面処理分野、ゴム・プラスチックや電気接点の劣化試験など酸化力を利用した材料試験分野、手術用器具の殺菌や医療排棄物の殺菌、脱臭など医療分野など大規模の産業に限らず、中小規模の産業や、家庭用などにて広範囲、多岐にわたって利用されている。

【0004】このオゾンの利用形態には、オゾンガス、即ち気相オゾンを利用する場合と、水中にオゾンガスを溶け込ませた液相オゾンを利用する二つの場合があり、いずれの場合も、オゾンの強力な殺菌、脱臭、脱色力を利用することは同じである。

【0005】気相オゾンも液相オゾンもその用途分野は上述したように広範囲にわたっており、特に液相オゾンは、表 1 に示されている如く、殺菌、脱臭及び脱色等、上下水の浄化に使われるほか、養魚・畜産及び食品加工などに利用されている。

## 【0006】

## 【表 1】

表1 液相オゾン使用例

区 分	対 象 物	目 的
上 水 処 理	公 共 水 道 用 公 共 住 宅 用 家 庭 用 飲 料 水	浄水場（殺菌・脱臭） 給水タンク内浄化 飲用水の美味化
下 水 処 理 一 般 産 業	公共下水道用 染色工場・病院	脱色・脱臭・殺菌 廃水処理
住 宅	クーリングタワー プール・浴場	水の殺菌・除藻 殺菌・脱臭
生 鮮 食 品 製 造	魚介類の冷塩水殺菌 冷凍食品の解凍 野菜の洗浄殺菌 食品加工場内洗浄	パック水殺菌・鮮度保持 仕上げの向上・臭み除去 鮮度保持 調理器具・床の殺菌
養 魚 ・ 畜 産 農 業	活 魚 水 槽 養豚・養鶏用飲料水 種子・野菜果実	溶存酸素向上・残餌分解 殺菌美味化 殺菌・洗浄加工
医 療	医 療 機 器 歯 科 治 療	滅菌 口内炎症

オゾン水を生成（製造）する方法としては、オゾン—水接触反応槽（オゾン反応槽）の底部に、直径30mm、気孔径45～50 $\mu$ m程度の球形ガラスフィルタか、筒形の多孔質セラミック製オゾンガス散気管を設置し、これにオゾン発生器（オゾナイザ）によって生成されたオゾンガスを送り、水中にオゾンガス気泡を送り込むことにより気液反応させてオゾン水を作る方法が従来よりよ

く知られており、このオゾン水の製造方法は多くの分野で最も一般的に多く用いられている。

【0007】ところで、気泡中から単位時間に水中に溶解するオゾン量は式（1）で表わされる。

【0008】

$$Q_z = K_L a (K C_G - C_L) \quad \dots (1)$$

ここで  $Q_z$  : 単位時間中に溶解するオゾンガス量 (g)

$K_L$  : 総括物質移動係数

$a$  : 水中に存在する全気泡の表面積 ( $m^2$ )

$K$  : オゾンガスの水に対する分配係数

$C_G$  : オゾンガス濃度 ( $g/m^3$ )

$C_L$  : 水中のオゾン濃度 ( $g/m^3$ )

式（1）から解るように、ある条件にてオゾン水を生成している時には、総括物質移動係数 $K_L$ 、オゾンガスの水に対する分配係数 $K$ は変化しないから、オゾン水生成の重要なパラメータは水中に存在する全気泡の表面積 $a$ である。

【0009】この全気泡の表面積 $a$ は、気泡径、気泡の上昇速度、反応槽の水深などで決まり、オゾンの溶解効率を高くするためには、気泡径を小さく、反応槽の水深、または密閉した反応槽内の水圧を大きくすることが必要である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の如き従来のオゾン水の製造方法では、反応槽の水深を大きくしたり、反応槽内の水圧を大きくすると、反応槽の底部に設置した球形ガラスフィルタや散気管に送るオゾンガスの圧力を高くする必要が生じ、この圧力の増大に応じてオゾンガス圧送のための動力が大きくなるから、実用上は、反応槽の水深は数mが限度で、それ以上大きくできない。このように反応槽内の水深は必要動力の経済性という見地から限界があり、この条件によってオゾンガス

の水に対する溶解量は制約されてしまう。

【0011】気液接触によるオゾンの水に対する溶解に於いては、気液接触する表面積の増大の観点から、気泡径が小さい程好ましいが、一般に使用されている球形ガラスフィルタや散気管から放出される気泡の平均泡径は約3mm程度あり、球形ガラスフィルタや散気管では、これより小さい平均気泡径を得ることが非常に困難である。また、オゾンガスが水中に溶解するのは、球形ガラスフィルタや散気管よりの発生気泡群が浮力により反応槽を概ね垂直方向に直線的に上昇する過程のみであり、このため水に対するオゾンの溶解量よりも、水中を上昇して散逸してしまうオゾンガス量の方が多い状態が生じることがある。これではある目標時間内に、効率よく高濃度オゾン水を製造することができない。

【0012】これらのことから、従来は高濃度のオゾン水を経済的に製造することが困難であり、このことがオゾン水の実用的な、換言すれば商業的な有効利用範囲を妨げていた。

【0013】オゾン水の有効利用を妨げているもう一つの大きな問題点は、水中オゾンの半減期が気相オゾンの半減期に比べて桁違いに短いということである。水中オゾンの半減期は、常温の中性の水で数十分程度とされ、水のpHや温度、水中に介在している微量の有機物や無機物により、その半減期はさらに短くなり、極端な場合には秒単位のこともある。これは、水中の溶存オゾンがこれらの不純物を酸化するのに消耗してしまうのである。したがって、このような場合には、目的のオゾン水濃度を得るためには予め多量のオゾン水中に溶け込ませる必要が生じてくる。

【0014】上述の如き事象に対処して水中オゾンの半減期が長いオゾン水を得るためには、理論的には不純物が殆んど存在しない純水または超純水を原料水として用いればよい訳である。しかし、この場合は、原料水コストからしてオゾン水の製造コストが高くなる。このため医療器の殺菌などコストが高くてもよいような場合は別として、例えば食品加工場内の洗浄、野菜の洗浄殺菌などの生鮮食品の製造分野、浄水場の殺菌、脱臭などの上水処理分野などにおいては、もっと低コストのオゾン水でなければコスト面で使用され得ない。

【0015】これらの問題に対して、オゾン水の半減期に影響を及ぼす諸因子の研究が従来より種々なされているが、オゾン水の半減期を、例えば4～5時間、あるいはそれ以上に延長することができるコストの安い原料水とこれを用いたオゾン水の生成条件、すなわち実用できる低コストのオゾン水製造技術は未だ確立されていない。

【0016】本発明は、従来のオゾン水の製造に於ける上述の如き問題点に着目してなされたものであり、経済性よく、高濃度で、半減期が長い利用価値が高いオゾン水を製造する方法、およびその製造方法の実施に使用す

るオゾン水製造装置を提供することを目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】上述の如き目的は、本発明によれば、液体ノズルとガスノズルとを有するエゼクタ式ガスノズルを用い、前記液体ノズルから高圧オゾン反応槽内の原料用水中に噴射用水を噴出し、当該噴射用水の噴流による負圧によりオゾンガスを吸引してオゾンガスを微細気泡状態にて前記ガスノズルより原料用水中に噴出させ、当該オゾンガスによる微細気泡と原料用水との間の気液反応によりオゾン原料用水中に溶解せしめることにより高濃度オゾン水を製造する高濃度オゾン水製造方法によって達成される。

【0018】本発明による高濃度オゾン水製造方法では、pH値が3～7の電解水、蒸留水、脱イオン水の何れかを原料用水として用い、原料用水の水温を不凍で15℃以下に保つことが好ましい。

【0019】また本発明による高濃度オゾン水製造方法では、オゾンガスの原料ガスとして純酸素を用いることが好ましい。

【0020】また上述の目的を達成するために、発明による高濃度オゾン水製造装置は、原料用水を貯容する圧力密閉構造のオゾン反応槽と、前記オゾン反応槽に噴射用水を噴出し当該噴射用水の噴流による負圧によりオゾンガスを吸引してこれを前記オゾン反応槽の原料用水中に気泡として供給するエゼクタ式ガスノズルと、前記エゼクタ式ガスノズルに対して高圧で噴射用水を供給する高圧ポンプとを有していることを特徴としている。

【0021】本発明による高濃度オゾン水製造装置に於いては、エゼクタ式ガスノズルは噴射用水を噴射用水源より供給、あるいはオゾン反応槽の原料用水を噴射用水として循環式に供給されるよう構成されてよい。

【0022】

【作用】本発明による高濃度オゾン水製造方法によれば、エゼクタ式ガスノズルを用いてオゾンガスを微細気泡として原料用水中に噴出させるから、原料用水中に送り込むオゾンガス気泡群の80%以上が直径10～200μm、そして全気泡群の平均直径が100～150μm程度の極微細気泡が原料用水中に安定かつ連続的に発生存在する状態が得られ、オゾンガスと原料用水との気液接触表面積が激増することになる。

【0023】この気液接触によるオゾン水製造方法に於いては、原料用水の水圧を高めることによってオゾンガスの原料用水に対する溶解度（濃度）が向上する。

【0024】またこの気液接触によるオゾン水製造方法に於いては、反応槽内の原料水温度が定量的に制御され、これにより原料水温度が5～15℃に保たれ、このことによりオゾンガスの原料用水に対する溶解度（濃度）がさらに向上する。

【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を図面を用いて説明す

る。

【0026】図1及び図2は本発明によるオゾン水製造装置の一実施例を示している。このオゾン水製造装置はオゾン反応槽1を有している。オゾン反応槽1は、密閉構造の圧力槽により構成され、図示の実施例に於いては円形横断面の円柱状をなしている。尚、オゾン反応槽1は円形横断面円柱状以外の任意の形状構造のものであってもよい。

【0027】オゾン反応槽1の底部近傍には原料用水入口をなす逆止弁2が設けられており、逆止弁2には、原料用水圧送管3、原料用水圧送ポンプ4、流量制御弁5、原料用水供給管6が順に接続されている。これによりオゾン反応槽1には、電解水、蒸留水、脱イオン水の何れかよりなる原料用水Aが原料用水圧送ポンプ4により加圧されて逆止弁2よりオゾン反応槽1へ圧送される。オゾン反応槽1へ圧送する原料用水Aの圧力は圧力計7pにより、また流量は流量計7qにより各々監視される。

【0028】オゾン反応槽1の頂部近傍には原料用水出口をなす吐出弁8が設けられており、吐出弁8はオゾン水吐出管9によりオゾン水貯溜槽10と連通接続され、オゾン水貯溜槽10はオゾン反応槽1にて生成されたオゾン水を一時、貯溜するようになっている。オゾン水貯溜槽10には排出弁11、排出管12が接続されており、これによりオゾン水が外部に取り出されるようになっている。

【0029】吐出弁8は、設定圧可変型のプレシャレギュレータとして構成され、圧力調整ばねの調整によりプレシャレギュレータ圧を所定の計画圧力に設定されるようになっている。これによりオゾン反応槽1内の原料用水の圧力が定量的に制御され、この圧力制御によってオゾン反応槽1内の原料用水の圧力は0~3kgf/cm<sup>2</sup>の範囲内の計画値に設定される。オゾン反応槽1内の原料用水Aの圧力は圧力計13により監視される。

【0030】オゾン反応槽1内には熱交換器14が配置されている。熱交換器14は、冷凍機15と接続されて冷却媒体を循環供給され、オゾン反応槽1内の原料用水の冷却を行うようになっている。これによりオゾン反応槽1内の原料用水の温度が定量的に制御され、この温度制御によってオゾン反応槽1内の原料用水の温度は不凍で15℃以下、より好ましくは3~10℃の範囲内の計画値に設定される。オゾン反応槽1内の原料用水の温度は温度計16により監視される。

【0031】オゾン反応槽1の周壁部の底部近傍にはエゼクタ式ガスノズル17が装着されている。エゼクタ式ガスノズル17は、噴射用水槽18に貯容された噴射用水Bを噴射し、この水Aの噴流による負圧によりオゾンガスを吸引してこれを噴出用水Bと共にオゾン反応槽1に気泡として供給する。このエゼクタ式ガスノズル17

は、図2によく示されている如く、オゾン反応槽1の接線方向に噴射を行うよう、取付方向姿勢を設定されている。

【0032】エゼクタ式ガスノズル17が噴射する噴射用水Bはオゾン反応槽1内の原料用水Aと同一、あるいは原料用水Aとは異なった種類の水であってよい。

【0033】噴射用水槽18には液体圧送ポンプ19が設けられている。この噴射用水圧送ポンプ19は、下部にフィルタ20を取り付けた液体汲み上げ管21より噴射用水槽18の噴射用水Bを吸引し、吸引した噴射用水Bを加圧して噴射用水圧送管22へ圧送する。この噴射用水圧送管22はエゼクタ式ガスノズル17と接続され、噴射用水圧送管22の途中には噴射用水の流量制御弁23と流量計24と圧力計25と温度計26が取り付けられている。

【0034】噴射用水の流量制御弁23は可変絞り式の通常の流量制御弁であってよく、これは、手動操作、あるいはアクチュエータを用いて遠隔操作され、液体圧送管22を流れる噴射用水Bの流量を定量的に制御（換言すれば可変設定）するようになっており、その流量は微量流量計24により監視される。

【0035】噴射用水流量制御弁23よりエゼクタ式ガスノズル17側の噴射用水圧送管22には、これにより分岐して噴射用水Bを噴射用水槽18に戻すための噴射用水還流管27が接続されている。噴射用水還流管27の途中には噴射用水圧力制御弁28が取り付けられている。

【0036】噴射用水圧力制御弁28は、リリーフ圧を定量的に可変設定できる設定圧可変型のリリーフ弁であってよく、エゼクタ式ガスノズル17に圧送する噴射用水Bの圧力を定量的に制御するようになっている。

【0037】噴射用水槽18には図示されていない噴射用水源より噴射用水Bが、途中に開閉弁30を有する噴射用水供給管31によって補給されるようになっている。噴射用水槽18の噴射用水Bの温度は温度計32により監視される。

【0038】次に図3、図4を用いてエゼクタ式ガスノズル17について説明する。エゼクタ式ガスノズル17は特平公1-33211号公報（特許第1549061号）に示されているエゼクタ式ガスノズルと等価の構造のものである。エゼクタ式ガスノズル17はノズル本体57を有しており、ノズル本体57には噴射用水圧送管22に接続されて噴射用水Bを圧送する噴射用水通路59が形成されている。ノズル本体57の先端側には液体ノズル部材61が着脱可能に嵌合装着されており、液体ノズル部材61の先端部にはノズル本体57の先端面中心部より前方へ突出するノズル細管65が精密嵌合により固定装着されている。ノズル細管65に形成された液体噴孔63は、噴射用水通路59と連通しており、噴射用水通路59より噴射用水Bを圧送されて、これを前方

へ噴出するようになっている。この場合、ノズル細管65の外径 $d_1$ は0.6~1.6mm、内径 $d_2$ 即ち液体噴孔63の口径は0.3~1.2mm程度であってよい。

【0039】ノズル本体57には吸引ガス通路67が形成されており、吸引ガス通路67は一端にてニップル69によりオゾンガス吸引管29と接続されている。ノズル本体57の円筒部外周にはノズル取付フランジ部72を有する筒状のアウタケース73がOリング75により気密状態にて嵌合装着されている。吸引ガス通路67は他端にてノズル本体57とアウタケース73との間に形成された環状通路76に連通している。環状通路76は、ノズル本体57の液体ノズル部材装着部の周りに形成されてノズル本体57の先端面に開口した複数個の吸引ガス通路77の各々と連通している。

【0040】ノズル本体57の先端部外周には、ガスノズル位置決め用のスペーサリング81とシムリング83がOリング79により気密に着脱可能に嵌合装着され、更にキャップ状のガスノズル部材85が交換可能にねじ係合により固定装着されている。ノズル本体57の先端面とガスノズル部材85との間には吸引ガス通路77と連通関係にある吸引ガス室86が形成されており、この吸引ガス室86の中心部にノズル細管65がこれを横切って延在している。

【0041】ガスノズル部材85の先端部中央には吸引ガス室86よりガスノズル部材85の先端面に開口したガス噴孔87が形成されている。ガス噴孔87は、ノズル細管65の外側にこれと同心に形成され、液体噴孔63の軸心と同心位置にて液体噴孔63からの液体噴出方向に沿って延在する平行通路部89を備えている。この平行通路部89の長さLは1~6mm程度に設定され、内径 $d_g$ は0.8~2.0mm程度に設定されてよい(図4参照)。

【0042】上述の如き寸法設定によりノズル細管65の外周面と平行通路部89の内周面との間にガスリング層が形成され、このガスリング厚さ $\delta_g$ は $(d_g - d_1) / 2$ により決まり、これは0.1~0.2mmの範囲に設定される。また平行通路部89の始端に対するノズル細管65の先端の相対位置 $\Delta L$ は0~6mm程度に設定され、この調整は厚さが異なったシムリング83の交換により行われる。

【0043】尚、 $\Delta L$ の値が負であることは、ノズル細管65の先端が、図4に於いて平行通路部89始端の左側に位置することを意味し、 $\Delta L$ の値が正であることは、ノズル細管65先端が平行通路部89始端の右側に位置することを意味する。

【0044】上述のオゾンガス吸引管29は、エゼクタ式ガスノズル17に吸引されるオゾンガスを生成するオゾナイザ(オゾンガス発生器)33と連結されている。

【0045】オゾナイザ33に供給するオゾンガス生成

用の原料ガスはボンベ34に充填された乾燥空気または純酸素であり、これらの原料ガスは減圧弁35により大気圧またはオゾン反応槽1内の原料用水の設定圧力程度にまで減圧されて原料ガス供給管36によってオゾナイザ33に供給される。

【0046】尚、原料ガス供給管36には原料ガスの圧力、流量を監視する圧力計37、流量計38が接続されている。

【0047】オゾナイザ33で生成されたオゾンガスは、微少流量可変絞りを有する吸引ガス微少流量制御弁39により流量を定量制御され、オゾンガス吸引管29によってエゼクタ式ガスノズル17に供給される。

【0048】次に上述の如き構成よりなるオゾン水製造装置の作用について説明する。

【0049】オゾン水の製造を行うに際しては、液体圧送ポンプ19が運転され、これにより噴射用水槽18の噴射用水Bが加圧されて噴射用水圧送管22へ圧送される。噴射用水Bは噴射用水流量制御弁23により流量を制御される。また噴射用水圧力制御弁28が噴射用水Bの圧力に応じて開弁し、余剰の噴射用水Bが噴射用水還流管27を通過して噴射用水槽18に戻される。これより噴射用水圧送管22の噴射用水Bの圧力が噴射用水圧力制御弁28のリリーフ圧に応じて調整される。

【0050】これによってエゼクタ式ガスノズル17の液体通路59には、噴射用水流量制御弁23により流量を制御され、また噴射用水圧力制御弁28により圧力を調整された噴射用水Bが連続的に圧送される。従ってエゼクタ式ガスノズル17の液体通路59に供給される噴射用水Bの流量は噴射用水流量制御弁23の流量設定値に応じて定量的に可変設定され、またこの噴射用水Bの圧力は噴射用水圧力制御弁28の設定リリーフ圧に応じて定量的に可変設定されることになる。

【0051】エゼクタ式ガスノズル17の液体通路59に供給された噴射用水Bは液体ノズル部材61内を通過してノズル細管65の液体噴孔63よりガス噴孔87へ向けて高速噴出される。この噴射用水Bの噴流束の外周部には噴射用水Bの噴出流速に応じて負圧が発生し、これによりオゾナイザ33により生成されたオゾンガスが吸引ガス微少流量制御弁39により流量を定量的に計量されつつ吸引ガス室86に入る。この吸引ガス室86に入ったオゾンガスは、図5に模式的に示されている如く、噴射用水Bの噴流束の外周部に沿ってガス噴孔87の平行部通路89内に吸い込まれ、噴射用水Bの噴流によりC点で剪断されて微細な気泡となって噴射用水Bによる噴流ジェットと共にオゾン反応槽1内の原料用水A中へ噴出する。

【0052】尚、図5は、上記したオゾンガスの微細気泡発生メカニズムを、上述のエゼクタ式ガスノズル17と同一構造の可視化実験用エゼクタ式ガスノズルにて顕微鏡観察し、また超高速写真撮影により観察した結果

を模式的に示したものである。

【0053】上述の如くエゼクタ式ガスノズル17より原料用水A中に送り込むオゾンガスの微細気泡は、その気泡群の80%以上が直径10~200 $\mu$ mで、全気泡群の平均直径が100~150 $\mu$ m程度の極微細気泡となり、このオゾンガスの極微細気泡が原料用水A中に安定かつ連続して供給されることにより、オゾン反応槽1内に於けるオゾンガスと原料用水Aとの気液接触表面積が増加することになる。

【0054】これにより、上述の式(1)に於ける全気泡の表面積aが増加し、単位時間中に原料用水A中に溶解するオゾンガス量 $Q_z$ が全気泡表面積aの増加に応じて増大するようになる。

【0055】この極微細気泡の平均直径が150 $\mu$ mであるとする、多孔質のセラミック製の散気管から得られる平均直径が約3mm程度の気泡の場合に対して表面積が400倍、同じく100 $\mu$ mの場合には900倍となり、前述した式(1)から理解される如く、単位時間に原料用水A中に溶解するオゾンガス量 $Q_z$ は従来技術のそれに対して比較にならない程桁違いに大きいものになり、高濃度のオゾン水が製造されるようになる。

【0056】この場合、エゼクタ式ガスノズル17のノズル細管65からオゾン反応槽1内の原料用水A中に噴出する噴射用水Bの噴流ジェットが20~50m/secになるよう、噴射用水Bの圧力を液体圧送ポンプ19の吐出圧を噴射用水圧力制御弁28の設定圧より5~10kgf/cm<sup>2</sup>前後の範囲内で調整する。この噴射用水Bの圧力調整は、気体の圧力制御に比して容易にできるので、オゾン反応槽1内の原料用水Aの水圧が高くても20~50m/secの噴出速度は容易に得られ、加圧された原料用水A中にも極微細気泡を安定かつ連続的に大量発生させることができる。

【0057】これに対し、反応槽の底部に複数個設置した多孔質のセラミック製散気管による従来法の場合は、反応槽内の水圧が散気管に直接作用するので、圧送オゾンガス圧をその水圧に打ち勝つだけ高くする必要があ

り、コンプレッサ動力が、エゼクタ式ガスノズルの場合と比較にならないほど大きいものになる。

【0058】反応槽内での原料用水に対するオゾンガスの溶解量を大きくするためには、上述の如く、槽内水圧を0~3kgf/cm<sup>2</sup>の範囲内で高くすることが望ましいので、気泡径が多孔質のセラミック製散気管による場合に比して比較にならないほど小さく、しかも20~50m/secの液体噴出速度が槽内水圧に関係なく得られるエゼクタ式ガスノズルによる極微細気泡を利用する本発明の方法は、従来の方法と比較して非常に優れていることが理解されよう。

【0059】次に原料用水の種類と高濃度オゾン水の生成条件について説明する。

【0060】この生成条件としては、次に示す事項が考えられる。

【0061】(1) オゾンの溶解度及び分解度と温度との理論的關係

(2) 気中濃度を10mg/リットルとした場合の水温と水中オゾン濃度の関係

(3) 同一温度と圧力下における水中オゾン濃度と空気中オゾン濃度との比(分配係数)

ここで、オゾン水濃度及び半減期と、これに影響を及ぼす諸因子との相互関係を実験的研究で明らかにし、これにより実用的な高濃度オゾン水及び長い半減期のオゾン水の生成条件を決定する。

【0062】そこで本発明によるオゾン水の製造方法に従ってエゼクタ式ガスノズルを使用し、原料用水中に放出するオゾンガス気泡の直径が殆んどが10~200 $\mu$ mの極微細オゾンガス気泡である場合に於て、(1) 水道水、蒸留水、脱イオン水及び電解水など原料用水の種類、(2) その水温と(3) pH値などが、生成されるオゾン水濃度及びその半減期に及ぼす影響を調べるため下記の条件に基づいて実験を行った。

【0063】

【数 1】

$$C = \{0.604 (1 + T_w / 273) Y\} / (1 + 0.063 T_w) \quad \dots (2)$$

これらの理論によると、原料用水中へのオゾンの溶解度は気体の圧力、すなわち気泡を送り込むオゾン反応槽内の原料用水の水圧に比例して大となり、圧力が一定ならば原料用水の温度が低いほど大となるということが理解できる。

【0068】そこで、表2の実験結果とこれらの理論を勘案し、実際上の技術的条件から半減期を5時間以上と

した場合のオゾン水生成用の原料用水の種類と水温、pH値、水圧の適合条件は表3に示した値とすることができる。

【0069】

【表3】

表3 オゾン水生成条件（半減期 $\geq$ 4～5時間）

原料用水	水 温	pH 値	水 圧 (kgf/cm <sup>2</sup> )
電 解 水	5～15	3～5.5 (酸性)	0～3
蒸 溜 水	5～15	(中性)	0～3
脱イオン水	5～15	(中性)	0～3

なお、表3のうち、蒸溜水及び脱イオン水は、医療機器の滅菌、半導体工場の原料、加工水の殺菌など、オゾン水のコスト高を許容する分野に使用し、一般的な殺菌、脱臭、脱色などにはpH値4～5前後の電解水を原料用水として使用する。

【0070】次に原料ガスとして、純酸素を用いた場合について検討する。

【0071】すなわち以上のオゾン水生成実験は、原料ガスとして乾燥空気をを用いた場合であるが、その時に得

られたオゾン水の最高到達濃度は、表2から分かるように、約1ppm弱が限度である。

【0072】オゾン水の使用例は表1に示してあるが、このうちオゾンの食品分野への利用を更に詳しく見ると、それは表4の通りである。

【0073】

【表4】

表4 オゾンの食品分野への利用

利用目的	利 用 分 野
殺 菌 (食 品)	食品原材料(穀類、豆類その他粉体類)、野菜、果実、生和菓子、生洋菓子、鮮魚、食肉、生カキ、惣菜類
殺 菌 (環境・空気)	和・洋菓子工場、水畜産加工工場、冷蔵庫、低温貯蔵庫、食堂、厨房室、スーパー(一次産品部)、豆腐加工工場、冷凍食品加工工場、プロイラー工場
殺 菌 (水)	食品加工用水、洗浄水(食品および容器)、処理水(排水)、食品用スプレー水
脱臭および脱色	食肉加工場、厨房室、惣菜加工工場、給食センター、食品原材料の脱臭および漂白、ホテル、スーパー、百貨店
酸化、その他の作用	有害ガスの分解、食品原材料の熟成促進、植物の成長促進

この表4から分かるようにオゾンの利用分野の主たる分野は微生物の殺菌である。そこで、オゾン水の殺菌力とその水中オゾン濃度との関係を調べると、それは表5の通りである。

【0074】

【表5】



表5 オゾン水による微生物の不活性化効果

微生物の種類	水中オゾン濃度 (ppm)	微生物濃度 (個/ml)	温度 (°C)	pH	接触時間	死滅率 (%)
大腸菌	0.96	$10^5$ cells	21.0	7.0	5秒	100
ブドウ球菌	1.08	$10^5$ cells	21.0	7.0	5秒	100
緑膿菌	1.04	$10^5$ cells	21.0	7.0	5秒	100
クロストリジウム・パーフリンジエンス	0.96	$10^5$ cells	21.0	7.0	5秒	100
インフルエンザウイルス	0.96	$10^{5.3}$ EID <sub>50</sub>	21.0	7.0	5秒	100
鶏脳髄炎ウイルス	0.72	$10^{2.9}$ EID <sub>50</sub>	20.0	7.0	5秒	100
犬伝染性肝炎ウイルス	1.20	$10^{1.5}$ TCID <sub>50</sub>	21.0	7.0	5秒	100
犬パルボウイルス	0.96	$10^{2.5}$ TCID <sub>50</sub>	21.0	7.0	5秒	100
鶏コクシジウム	1.92	約 $3 \times 10^5$ cells	20.0	7.0	30分	100

この表5から理解できるように、水中オゾン濃度が1 ppmあると、殆どどの菌及びウイルスは接触時間が僅かに5秒、すなわち即死の状態で、100%死滅することがわかる。したがって、オゾン水を作る場合、半減期4～5時間以上が過ぎても、このような滅菌効果を発揮できるようにするためには、生成オゾン水の濃度を2 ppm以上にすることが望ましいということになる。これは高濃度オゾン水である。

【0075】ところが表2の実験結果は原料ガスとして乾燥空気をを用いた場合で、その最高到達濃度は約1 ppm弱が限度である。表3に示したように、水温を低くし、オゾン反応槽内の水圧を0～3 kgf/cm<sup>2</sup> 圏内で高くすれば、このオゾン水濃度は1 ppm以上になると、推論できるが、更により効果的な手段は、原料ガスとして純酸素を使用することである。原料ガスを乾燥空気から純酸素にすると、生成オゾンガス濃度は2倍以上

になる。

【0076】原料ガスを乾燥空気から純酸素にすると、生成オゾンガス濃度が2倍以上になることを確認するために実験を行ったところ、図8に示されている如きの実験結果が得られた。この実験結果からわかるように、原料ガス流量が約3.3 l/minに於ける最高到達オゾンガス濃度は、原料ガスが乾燥空気の場合約3000 ppmであるのに対して、原料ガスを純酸素とした場合のそれは約6500 ppmであり、これは乾燥空気を原料とした場合の2.17倍である。このことから、原料ガスに純酸素を用いて、表3の条件でオゾン水を生成すれば、生成オゾン水濃度は2 ppm以上になる。このことから原料ガスを純酸素としたオゾン水は、半減期の4～5時間に至ってもその濃度が1 ppm以上となり、表5の殺菌効果を維持するが保証できる。

【0077】図9は本発明によるオゾン水製造装置の他

の実施例として、バッチ式のオゾン水製造装置を示したものである。尚、図9に於いて、図1に対応する部分は図1に付した符号と同一の符号により示されている。

【0078】この実施例に於いては、オゾン反応槽1内には反応槽上方の原料用水供給管7より原料用水Aが送水開閉弁（流量制御弁）5を経て供給され、オゾン反応槽1内には一定量の原料用水Aが充填される。

【0079】このオゾン反応槽1内の原料用水Aは上述の実施例と同様に熱交換器14により所定の温度に冷却されるようになっている。実用的には原料用水Aの温度は3～10℃の範囲内の計画値で冷却され、その温度は適宜の温度計により管理される。

【0080】オゾン反応槽1内にて気液反応を完了して所定の濃度になったオゾン水は吐出弁8よりオゾン水送出管12へ取り出されるようになっている。

【0081】オゾン反応槽1の周壁部の底辺近傍には、上述の実施例と同様に、エゼクタ式ガスノズル17がガスノズル先端から噴出される噴流ジェットによって槽内の原料用水Aを旋回させるような姿勢位置をもって1個または複数個装着されている。

【0082】噴射用水圧送ポンプ19は、図1の連続式の場合とは違って、オゾン反応槽1底部周壁面に設けられフィルタ20が装着された原料用水送出口40より、オゾン反応槽1内に於ける気液反応中の原料用水Aを、噴射用水として開閉弁41を介して噴射用水圧送ポンプ19で吸引し、これを加圧して噴射用水送出管22へ圧送するようになっている。この噴射用水圧送管22は、上述の実施例と同様に、途中に噴射用水流量制御弁23などを含んでエゼクタ式ガスノズル17に接続されている。

【0083】噴射用水流量制御弁23よりエゼクタ式ガスノズル17側の噴射用水圧送管22には、これより分岐して余剰の噴射用水をオゾン反応槽1に戻すための噴射用水還流管27が接続され、噴射用水還流管27の途中には噴射用水圧力制御弁28が取り付けられている。

【0084】これを要するに、図1の連続式のオゾン水製造装置は、噴射用水槽18内に供給した噴射用水Bをエゼクタ式ガスノズル17からオゾン反応槽内に噴出させるワンウェイ方式であるのに対して、図9のバッチ式のオゾン水製造装置は、噴射用水としてオゾン反応槽1内に於ける気液反応中の原料用水Aを用い、これを循環式に使用する、すなわちグローブドウェイ方式であり、オゾン反応槽1内に於ける気液反応中の原料用水Aがエゼクタ式ガスノズル17よりの噴射用水Bにより希釈されることがない。

【0085】以上の説明より明かな如く、本発明によれば、半減期が4～5時間以上で、殺菌、脱臭、脱色（表1参照）に有用な高濃度オゾン水（原料ガスが乾燥空気の場合2ppm以上、同じく純酸素の場合は4ppm以上）を容易に生成することができる。

【0086】表5の水中濃度の欄に示している如く、普通の場合、1ppm前後の濃度があれば殆んどの利用分野において、殺菌、脱臭、脱色の効力を発揮することができるので、乾燥空気を原料ガスとした濃度1ppmの生成オゾン水でも、半減期の4～5時間が経過しても十分利用できることが分かる。特に、原料ガスを純酸素にした場合には、半減期の4～5時間が経過した後もオゾン水濃度として1ppm以上の値が期待できるので、表4に示した食品分野などに特に多い細菌及びウイルス等の滅菌を100%行うことができる。

【0087】また表2の実験結果及び半減期が4～5時間以上高濃度オゾン水の生成条件から容易に理解できるように、原料用水を蒸留水または脱イオン水とした場合、半減期が12時間前後と非常に長い高濃度オゾン水を製造することができる。原料用水が蒸留水または脱イオン水よりなるイオン水は、原料用水の製造コストが電解水のそれに比して高いので、その用途は限定されるが、医療機器類の完全滅菌、医療排出物の滅菌、脱臭、半導体製造分野における洗浄用水の殺菌、浄化等、コストよりはその効果に重点を置く分野にて利用価値がある。この場合のイオン水の製造装置は図9に示されたバッチ式のものが適当である。

【0088】低コスト、大量生産という見地からすれば、pH値が2～5の電解酸性水を原料用水とした高濃度オゾン水が最も利用価値がある。原料ガスが乾燥空気の場合2ppm以上、原料ガスを純酸素とした場合4ppm以上の高濃度オゾン水を容易に製造できるから、半減期の4～5時間に注意した管理を行えば、表1に示した全ての利用分野で有効利用できる。その製造装置は図1に示されている如き連続オゾン水製造装置が最適であるが、図9のバッチ方式の装置も並列、交互使用すれば、連続生産も可能である。

【0089】本発明によるオゾン水製造方法により製造されるオゾン水の他の利用方法は、半減期が4～5時間以上という高濃度オゾン水の利点を利用して、これを例えば魔法瓶と同一原理の高濃度低温オゾン水を保冷する断熱密閉容器に入れれば、これをスーパーマーケット、食品工場、殺菌、脱臭、脱色効果を利用したい作業現場に運搬することができる。その作業現場で、断熱容器内のオゾン水を容器に直結したポンプ、その他の手段方法で取り出し、これに連結した噴霧器からオゾン水をスプレーしたり、散布して、例えばスーパーマーケットの食品売場に置かれた食品類や、作業を終了した食品工場及び食品機械の殺菌、脱臭などに使用することができる。すなわち、地域毎にオゾン水製造ステーションを設置して、高濃度オゾン水を製造し、これを大小容器の断熱、密閉保冷容器に充填して、殺菌、脱臭、脱色効果を利用したい作業現場まで運搬し、それぞれの作業現場で半減期までの有効時間内で使用するオゾン水利用システムを完成することができる。

【0090】この半減期が4～5時間以上と長い高濃度オゾン水利用システムは規模を一層大きくして製造した高濃度低温オゾン水を車載した保冷用大容量断熱密閉容器に入れ、これを例えばゴルフ場のグリーンまで車輛運搬して、オゾン水をグリーンにスプレー散布すれば、グリーンが無農薬病虫害防除ができるので、非常に有用である。

【0091】以上に於ては、本発明を特定の実施例について詳細に説明したが、本発明は、これに限定されるものではなく、本発明の範囲内にて種々の実施例が可能であることは当業者にとって明らかであろう。

#### 【0092】

【発明の効果】本発明による高濃度オゾン水製造方法によれば、エゼクタ式ガスノズルを用いてオゾンガスを微細気泡として原料用水中に噴出させるから、原料用水中に送り込むオゾンガス気泡群の80%以上が直径10～200 $\mu$ m、そして全気泡群の平均直径が100～150 $\mu$ m程度の極微細気泡が原料用水中に安定かつ連続的に発生存在する状態が得られ、オゾンガスと原料用水との気液接触表面積が激増する。また、原料用水の水圧を高めることによりオゾンガスの原料用水に対する溶解度を向上させることができる。そして高濃度で、半減期が長く、利用価値が高いオゾン水を低コストにて経済性よく製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるオゾン水製造装置の一実施例を示すブロック線図である。

【図2】本発明によるオゾン水製造装置に用いられるオゾン反応槽の一実施例を示す概略平面図である。

【図3】本発明によるオゾン水製造装置に用いられるエゼクタ式ガスノズルの一実施例を示す縦断面図である。

【図4】本発明によるオゾン水製造装置に用いられるエ

ゼクタ式ガスノズルの噴孔部を拡大して示す縦断面図である。

【図5】エゼクタ式ガスノズルによるオゾンガスの微細気泡発生メカニズムを模式的に示す説明図である。

【図6】原料用水に対する生成オゾン濃度と時間の関係を示すグラフである。

【図7】原料用水としての水道水の温度に対する生成オゾン濃度及び半減期の関係を示すグラフである。

【図8】原料ガスが乾燥空気である場合と純酸素である場合に於ける生成オゾンガス濃度の特性を示すグラフである。

【図9】本発明によるオゾン水製造装置の他の実施例として、バッチ式のオゾン水製造装置を示すブロック線図である。

#### 【符号の説明】

- 1 オゾン反応槽
- 2 逆止弁
- 4 原料用水圧送ポンプ
- 8 吐出弁
- 10 オゾン水貯溜槽
- 14 熱交換器
- 15 冷凍機
- 17 エゼクタ式ガスノズル
- 18 噴射用水槽
- 19 液体圧送ポンプ
- 30 オゾナイザ

#### 【手続補正2】

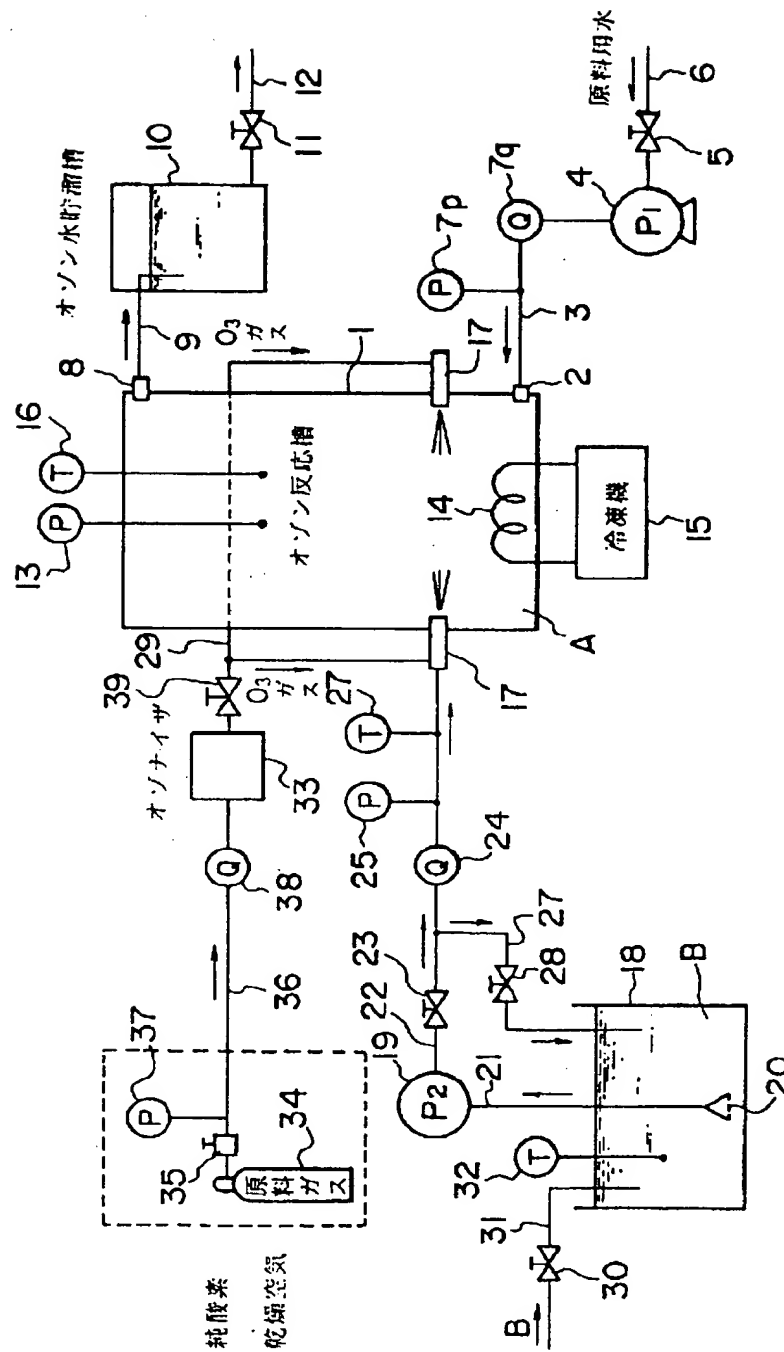
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

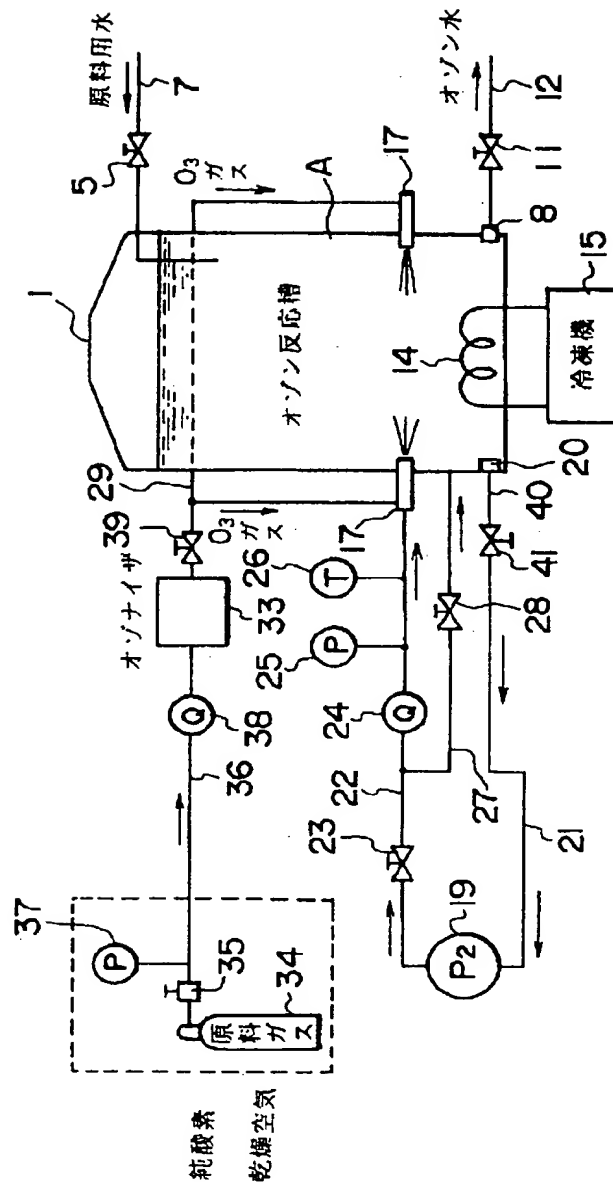
【図1】



【補正方法】変更

【補正内容】

【图9】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**